

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-326079  
 (43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.CI.

H05B 33/14  
 C09K 11/06  
 H05B 33/22  
 // C07C211/61  
 C07D471/04  
 C07D519/00

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 2000-145774

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC  
 FUJI PHOTO FILM CO LTD

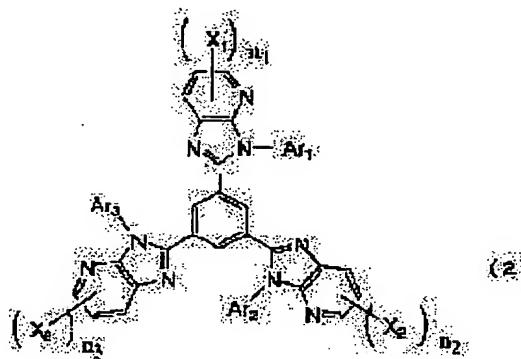
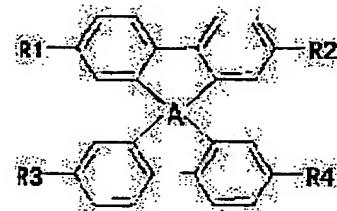
(22)Date of filing : 17.05.2000

(72)Inventor : ISHII MASAHICO  
 TOKITO SEIJI  
 NODA KOJI  
 TAGA YASUNORI  
 OKADA HISASHI  
 KIMURA MAKOTO  
 SAWAKI YASUHIKO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element which can illuminate with high brightness at low voltage.  
**SOLUTION:** An organic compound layer 20 is arranged between the first electrode 12 and the second electrode 18, and the layer 20 has a hole carrying luminous layer 22 including an organic compound shown by the formula (1), (in the formula (1); R1-R4 are substituents, [A] is an alternative of either (1) composition of more than two carbon atoms, (2) a combined composition of one or more of carbon atom and requested substituent or the atom other than carbon, or (3) composition of two biphenyl derivatives bound at plural points without interposing atom.) and an electron transfer layer 24 including an organic compound shown by the formula (2), (in the formula (2); Ar1, Ar2, and Ar3 are aryl group or aromatic heterocycle group, X1, X2 and X3 are substituents, n1, n2 and n3 are integer of 0-3.). For the hole transferable luminous layer 22, a prescribed doping material may be doped in a host material like the material shown by the formula (1).



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-326079

(P2001-326079A)

(43)公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 05 B 33/14  
C 09 K 11/06

識別記号  
6 1 0  
6 2 0  
6 4 5  
6 9 0

F I  
H 05 B 33/14  
C 09 K 11/06

テ-マコ-ト<sup>8</sup> (参考)  
B 3 K 0 0 7  
6 1 0 4 C 0 6 5  
6 2 0 4 C 0 7 2  
6 4 5 4 H 0 0 6  
6 9 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-145774(P2000-145774)

(22)出願日 平成12年5月17日 (2000.5.17)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 石井 昌彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

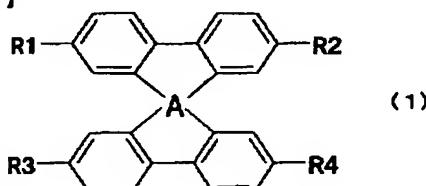
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 低電圧で高輝度発光が可能な有機EL素子の提供。

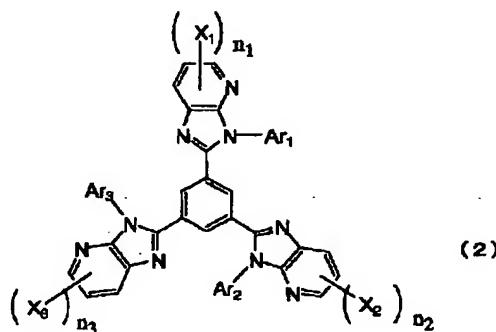
【解決手段】 第1電極12と第2電極18との間に、有機化合物層20を備え、この層20が化学式(1)

【化25】



で表される有機化合物(式(1)中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は置換基、[A]は、(i)炭素原子2以上を有する構成、(ii)炭素原子1以上と所望置換基または炭素以外の原子との組合せ構成、(iii)原子は介在せず2つのビフェニル誘導体が複数箇所で直接接続している構成のうちのいずれか)を含む正孔輸送性発光層22と、化学式(2)

【化26】



で表される有機化合物(式(2)中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>3</sub>はアリール基または芳香族ヘテロ環基、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は置換基、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>およびn<sub>3</sub>は、それぞれ0～3の整数)を含む電子輸送層24と、を有する。上記正孔輸送性発光層22は、所定ドーピング材料が上記式(1)のようなホスト材料中にドープされていてもよい。

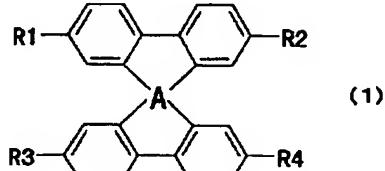
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1及び第2電極間に複数の有機化合物層を備える有機電界発光素子であり、前記有機化合物層は、

下記の化学式(1)

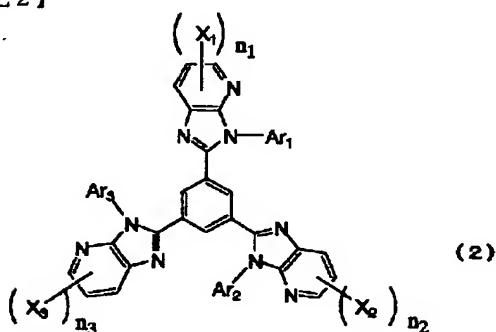
【化1】



で表される有機化合物(但し、式(1)中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、それぞれ置換基であり、[A]は、炭素原子2以上を有する構成、または炭素原子1以上と所望置換基または非炭素原子との組合せ構成、または原子は介在せず2つのビフェニル誘導体が複数箇所で直接接続している構成のうちのいずれかである)を含む正孔輸送性の発光層と、

下記化学式(2)

【化2】



で表される有機化合物(但し、式(2)中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>3</sub>は、それぞれアリール基または芳香族ヘテロ環基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>はそれぞれ置換基であり、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>およびn<sub>3</sub>はそれぞれ0～3の整数を表す)を含む電子輸送層と、

を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の有機電界発光素子において、

前記正孔輸送性の発光層は、所定ドーピング材料がホスト材料中にドープされており、

前記ホスト材料として前記化学式(1)に示す有機化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の有機電界発光素子において、

上記式(1)で表される有機化合物は、下記化学式

(3)又は化学式(4)

【化3】

10

20

20

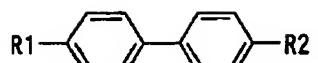
30

40

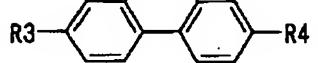
50

(2)

2

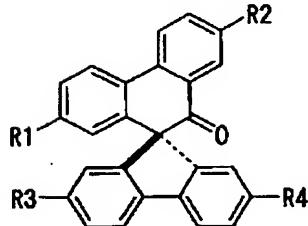


(3)



(4)

【化4】



のいずれかで表される化合物であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれかに記載の有機電界発光素子において、

前記第1及び第2電極のうち、プラスの電圧が印加される電極と、前記正孔輸送性の発光層との間に、正孔注入層を備えることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)、特にその有機化合物層の構成に関する。

【0002】

【従来の技術】 1987年のイーストマンコダック社からの2種類の蛍光性の有機超薄膜を積層した電界発光素子の発表以来、有機EL素子を用いた表示素子の開発が精力的に行われている。有機電界発光素子としては、図1に示す4つの構成が代表的なものとして知られている。

【0003】 図1(a)の構成は、陰極-陽極間に発光層(EML)を備えた単層型であり、1960年代より研究がなされている。図1(b)の構成は、陰極-陽極間に電子輸送層(ETL)を兼用する発光層と、正孔輸送層(HTL)とを備え、正孔輸送層から発光層に正孔が供給され発光が起こる。図1(c)の構成は、正孔輸送層を兼用する発光層と、電子輸送層とを備え、電子輸送層から発光層に電子が供給され発光が起こる。図1(d)の構成は、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を備え、発光層には正孔が正孔輸送層を介して供給され、電子が電子輸送層を介して供給され、発光層内で正孔と電子とが再結合し発光が起きる。

【0004】 そして、図1(d)に示す3層構造の素子において、現在、最も発光効率が高く、かつ、数百cd/m<sup>2</sup>の輝度レベルで10000時間以上の半減寿命が達成されている。この3層構造の素子は、米国特許4769292(イーストマンコダック社)などに開示され

ており、電子輸送性の発光層が用いられている。また、2層構造の素子においても、今まで図1 (b) に示すような電子輸送性の発光層を用いた素子が研究の中心であつた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機EL素子は、現段階において、素子の効率、安定性、色調整などの点において未だ特性が十分とは言えず、さらなる改良、開発が必要とされており、その一つとして、正孔輸送性の発光層を用いた素子の開発も必要である。

【0006】正孔輸送性の発光層を用いた素子としては、1995年には、正孔輸送層にルブレンをドープした素子において、500cd/m<sup>2</sup>の初期輝度で3500時間以上の半減寿命が得られたという報告がある (Hamada, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L824-L826)。

【0007】また、特開平7-65958号公報、米国特許5668438、或いは本出願人による特開平11-273862号公報などにおいても、正孔輸送層での発光、正孔輸送性発光層などを利用した素子が開示されている。

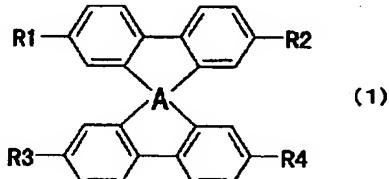
【0008】本発明は、このような正孔輸送性の発光層を利用した有機EL素子において、より一層、素子効率、発光輝度が高く、また安定性の高い素子を実現することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにこの発明は、以下のような特徴を有する。

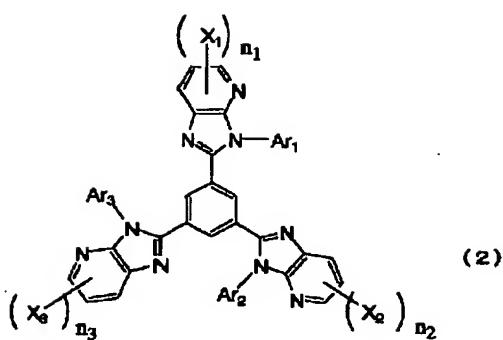
【0010】第1及び第2電極間に複数の有機化合物層を備える有機EL素子であり、前記有機化合物層は、下記の化学式(1)

【化5】



で表される有機化合物（但し、式(1)中、R1～R4は、それぞれ置換基であり、[A]は、(i)炭素原子2以上を有する構成、(ii)炭素原子1以上と所望置換基または非炭素原子（炭素以外の原子）との組合せ構成、または(iii)原子は介在せず2つのビフェニル誘導体が複数箇所で直接接続している構成のうちのいずれか）を含む正孔輸送性の発光層と、下記化学式(2)

【化6】

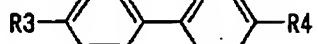
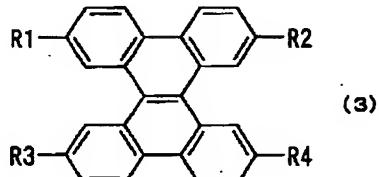


で表される有機化合物（但し、式(2)中、Ar1、Ar2およびAr3は、それぞれアリール基または芳香族ヘテロ環基であり、X1、X2およびX3はそれぞれ置換基であり、n1、n2およびn3は、それぞれ0～3の整数を表す）を含む電子輸送層と、を有する。

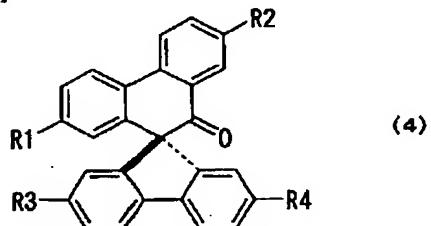
【0011】また、本発明の他の特徴は、前記正孔輸送性の発光層は、所定ドーピング材料がホスト材料中にドープされており、このホスト材料として前記化学式(1)に示す有機化合物を含むことである。

【0012】また、本発明では、上記化学式(1)で表される有機化合物が、下記化学式(3)又は化学式(4)

【化7】



【化8】



のいずれかで表される化合物であることを他の特徴とする。

【0013】上記のように正孔輸送性の発光層に用いる化学式(1)、(3)又は(4)に示す有機化合物は、高い正孔輸送性及び発光性を備え、高効率発光が可能となる。また、電子輸送層とのエネルギー障壁が小さいので、電子輸送層から電子が注入されやすく、電子輸送層との2層構造で有機EL素子の有機化合物層を構成することができる。また、ガラス転移温度(Tg)が高く化学的に安定である。

【0014】さらに、電子輸送層として用いる化学式(2)に示す有機化合物は、高い電子輸送性を有し、か

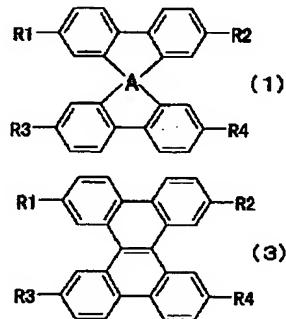
つ $T_g$ が高い。また、最高占有分子軌道（HOMO）準位と最低非占有分子軌道（LUMO）の差が大きいため、電子輸送層として用いることで、層内を正孔が通り抜けにくく、つまり高い正孔ブロッキング能を有する。

【0015】このように、上記化学式（1）、（3）又は（4）に示すような新規な有機化合物を正孔輸送性発光層に用い、化学式（2）に示すような新規な有機化合物を電子輸送層に用いれば、発光層と、第1または第2電極の内、マイナス電圧の印加される電極との間に、正孔ブロック能が高く、かつ電子輸送性の非常に高い電子輸送層が存在することとなる。従って、発光層で電子と正孔とが再結合して発生した励起子が、電子輸送層中を移動して陰極に到達し、ここで発光に寄与することなく消失する可能性を低くすることができる。このため、電子輸送層を兼用する発光層において発光させた場合よりも、高い発光効率を実現できると共に、発光層への電子を効率的に注入でき、低電圧で非常に高輝度な発光が可能となる。また、正孔輸送性の発光層及び電子輸送層のいずれもが化学的に安定であるため、これらを用いることで、高輝度であっても寿命の長い有機EL素子を得ることが可能となる。

【0016】本発明の他の特徴は、上記有機EL素子において、前記第1及び第2電極のうち、プラスの電圧が印加される電極と、前記正孔輸送性の発光層との間に、さらに、正孔注入層を備えることである。

【0017】このような正孔注入層を設ければ、プラスの電圧が印加される電極、即ち陽極と正孔輸送性の発光層との密着性を向上させることができ、素子構成の安定化を図ることができる。また、陽極との障壁が小さいので、より効率的に、陽極からこの正孔注入層を介して発光層に正孔を注入することが可能となる。

#### 【0018】



で示される有機化合物を含む。式（1）中の【A】は、单一の炭素原子のみからなる構造、即ち2つのビフェニル誘導体が直接スピロ結合している構造を含まない。つまり、【A】は、(i)炭素原子2以上、又は(ii)炭素原子1以上と所望置換基又は炭素以外の原子との組合せ、又は(iii)原子は介在せず、2つのビフェニル誘導体が複数箇所で直接接続している構成を意味する。具体的には【A】部分が2重結合を有する化学式（3）の構成、

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

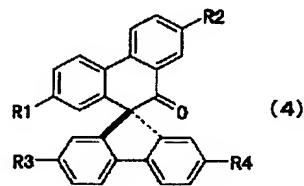
【0019】図2は、本発明の実施形態に係る有機EL素子の模式的な断面構成を示している。有機EL素子は、透明基板10上に第1電極12と、電界の印加により発光する有機化合物層20と第2電極18とが順に積層されて構成されている。また、図2に示す素子では、有機化合物層20は、2層構造で、一般式（1）で示される有機化合物を含む正孔輸送性の発光層22と、一般式（2）で示される有機化合物を含む電子輸送層24とを備えている。但し、有機化合物層20は正孔輸送性発光層22と電子輸送層24との2層構造に限られず、後述するように、例えさらには正孔注入層を備える構成とすることもできる。

【0020】透明基板10としては、ガラス基板、透明セラミックス基板、ダイヤモンド基板等を用いることができる。第1電極12は、高い光透過性および導電性を有する透明電極が用いられ、例え、ITO (Indium Tin Oxide)、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ポリアニリン等の薄膜材料を用いることができる。

【0021】第2電極18は、一般に、金属電極であり、Mg、Ag、Ca、Li、Al、Inなどの金属やそれらの合金電極を用いることができる。また、陰極として機能する金属層と、有機化合物層との間に極く薄いアルカリ金属やアルカリ土類金属のフッ化物やそれらの酸化物を挿入し、これらの多層構造を金属電極としてもよい。

【0022】本実施形態において、有機化合物層20の正孔輸送性の発光層は、【A】で代用した構成を介して2つのビフェニル誘導体が結合した化学式（1）

#### 【化9】



またはケトン及びスピロ結合を有する化学式（4）の構成を有する有機化合物である。

【0023】化学式（3）の化合物のように、【A】部分が炭素の2重結合から構成され、2つのビフェニル誘導体が共役系で結合した構造では、π電子が分子全体に広がっているため非常に優れた蛍光性を発揮するため好適である。また分子構造にねじれが発生するので化学的安定性も高い。また化学式（4）の化合物では、【A】

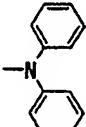
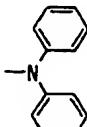
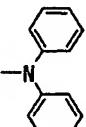
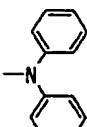
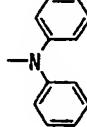
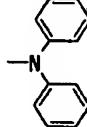
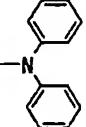
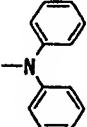
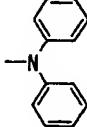
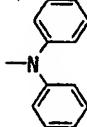
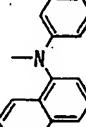
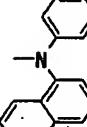
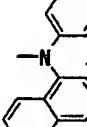
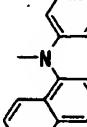
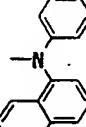
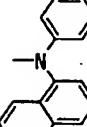
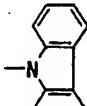
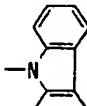
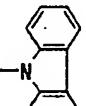
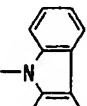
が炭素の1重結合である場合、 $\pi$ 電子は2つのビフェニル誘導体部分のそれぞれに局在するが、分子構造の非対称性が高く、またカルボニル基の存在によりITOの第1電極12との密着性が向上し、有機EL素子の耐久性向上に寄与することができる。

【0024】上記化学式(1)、(3)及び(4)に示される有機化合物において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は置換基を意味している。これらの置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>によって有機化合物の電子的性質(例えば発光効率、発光色、正孔輸送性)を高めることができる。また、置換

基R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>として大きな(バルキー)な置換基を採用すると、お互いの置換基が干渉し合い、立体障害を生じ、化合物はねじれた立体構造を備えることとなる。このようなねじれ構造は、有機化合物の結晶化を抑えることができ、ガラス転移温度T<sub>g</sub>や融点T<sub>m</sub>の高い化合物が得られ、このような化合物を用いることで、素子の耐熱性向上することが可能となる。

【0025】これらR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>としては、例えば、下記表1及び表2

【表1】

	R1	R2	R3	R4
1	H	H		
2	t-Bu	t-Bu		
3				
4				
5				
6				

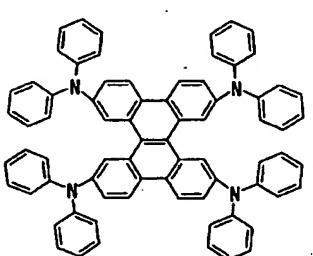
【表2】

	R1	R2	R3	R4
7	H	H		
8	t-Bu	t-Bu		
9				

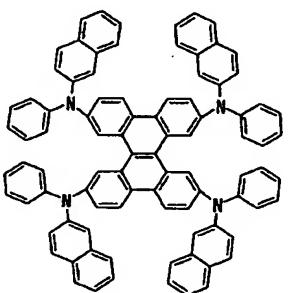
に示すような組合せを採用することができる。例えば、  
下記化学式(5)、(6)、(7)

## 【化10】

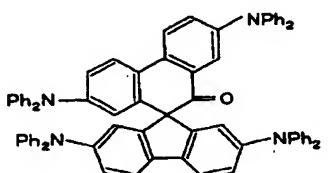
20



(5)



(6)



(7)

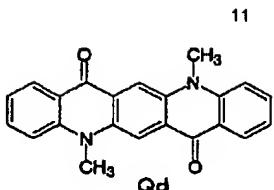
などが具体な構成の一例として挙げられる。

【0026】以上説明した式(1)、(3)または(4)で示される有機化合物は、正孔輸送層兼用の発光層22のメインの発光材料として使用することができる。また、上記式(1)、(3)または(4)のいずれかの有機化合物を正孔輸送性発光層22のホスト材料として用い、このホスト材料に対し他の発光材料をドーピング材料としてドープして発光層22とすることも可能である。

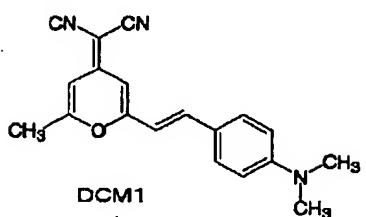
【0027】さらに、図3に示すように、この発光層22を、上式(1)、(3)及び(4)の有機化合物をメイン材料とする単独層と、上記ドーピング材料が注入されたドープ層との積層構造とすることも可能である。ド

50  
40 一ピング材料としては、下記化学式(8)に示されるメチル化キナクリドン(Qd)や、化学式(9)に示される化合物(DCM1)

## 【化11】



(8)



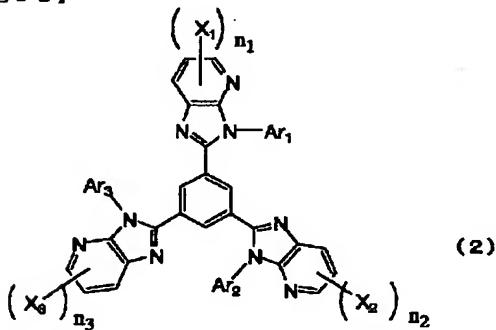
(9)

などを用いることができる。

【0028】化学式(1)、(3)又は(4)に示す有機化合物は、高い正孔輸送性及び発光性を備え、かつ電子輸送層とのエネルギー障壁が小さいので、電子輸送層から電子が注入されやすく、この化合物を発光層のメインの発光材料またはホスト材料に用いることで高効率、高輝度発光を実現することが可能である。また、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が高いため、高輝度発光しても長期間安定して薄膜状態を維持でき、有機EL素子の長寿命化に寄与する。

【0029】次に、上記正孔輸送性の発光層22と第2電極(陰極)18との間に設けられる電子輸送層24について説明する。本実施形態において、電子輸送層24には、一般式(2)

【化12】



で示される有機化合物を用いる。

【0030】この化学式(2)に示す有機化合物は、高い電子輸送性を有し、かつT<sub>g</sub>が高い。また、最高占有分子軌道(HOMO)準位と最低非占有分子軌道(LUMO)の差が大きいため、電子輸送層として用いることで、層内を正孔が通り抜けにくく、つまり高い正孔ブロッキング能を発揮する。従って、上述のように高効率高輝度発光の可能な一般式(1)の化合物を用いた正孔輸送性発光層22と、さらにこの化学式(2)の化合物を用いた電子輸送層24とによって、非常に効率的に電子と正孔とを発光層22内に注入することができ、高輝度・高効率発光が可能な有機EL素子が実現できる。

【0031】ここで、上記一般式(2)中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>3</sub>は、それぞれアリール基または芳香族ヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は、それぞれ置換基を表す。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>およびn<sub>3</sub>は、それぞれ0~3の整数を表す。

【0032】Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>で表されるアリール基は同一または互いに異なってもよく、好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、更に好ましくは炭素数6~18のアリール基であり、例えばフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニルなどが挙げられる。

【0033】Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>で表される芳香族ヘテロ環基は、同一または互いに異なってもよく、好ましくは5員環または6員環の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子としてN、O、S原子の少なくとも一つを含むものであり、更に好ましくはN原子を少なくとも一つ含むものであり、特に好ましくはN原子を少なくとも一つ含む炭素数2~12の芳香族アゾール基である。

【0034】また、この芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフリル、チエニル、イミダゾリル、ピリジル、ピリミジル、キノリル、イソキノリル、フタラジル、ナフチリジル、キノキサリルなどが挙げられ、好ましくはピリジル、キノリル、イソキノリルであり、より好ましくはキノリルである。

【0035】Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>で表されるアリール基または芳香族ヘテロ環基は、更に他の環と縮環してもよく、また置換基を有してもよい。この置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテン基、3-ペンテニルなどが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好まし

くは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルスルホニル、ベンゼンスルホニルなどが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカブト基、ハログン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる)、シリル基(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

は炭素数1～12であり、例えばメシル、トシリなどが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカブト基、ハログン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる)、シリル基(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

【0036】 $A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ 、 $A_{r3}$ の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハログン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハログン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基が挙げられる。

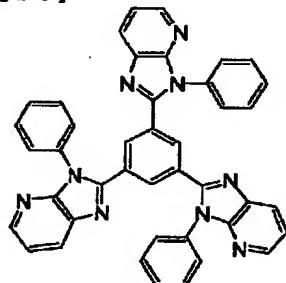
【0037】 $X_1$ 、 $X_2$ および $X_3$ は、それぞれ置換基を表し、同一または互いに異なっても良い。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ で表される置換基としては、例えば $A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ 、 $A_{r3}$ の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

【0038】 $n_1$ 、 $n_2$ および $n_3$ は、それぞれ0ないし3の整数を表し、好ましくは0、1、2であり、より好ましくは0、1であり、更に好ましくは0である。また、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ が2または3の場合、複数の $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ はそれ同一または互いに異なっても良い。

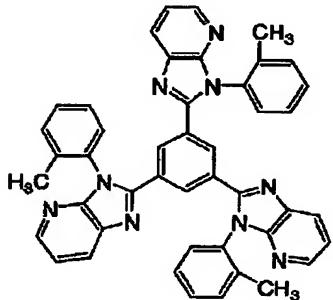
【0039】以下に一般式(2)で表される化合物の具体例に係る構造を示す(化学式(ii-1)~(ii-10))。これらの有機化合物のうち、ガラス転移温度がそれぞれ135°C、180°Cと高い化学式(ii-1)及び(ii-2)、そして、(ii-8)などが特に好ましいが、式(2)の有機化合物は下記構造のみに限定されることはない。

【0040】

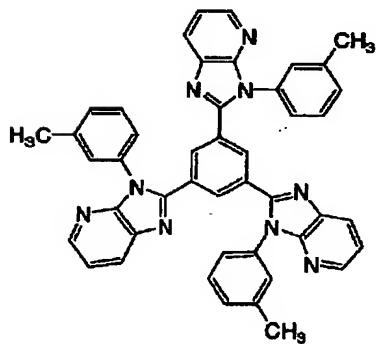
【化13】



(ii-1), (11)

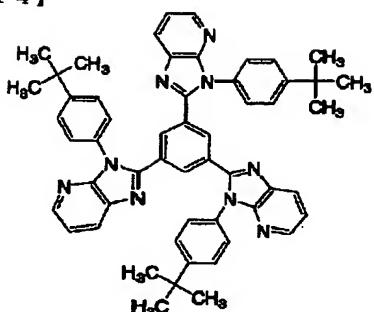


(ii-2), (12)

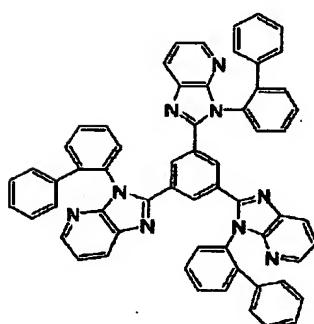


(ii-3)

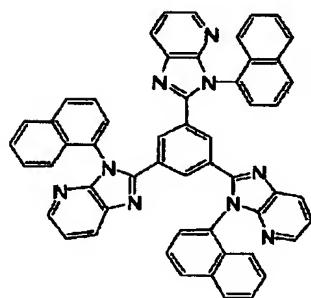
【化14】



(ii-4)



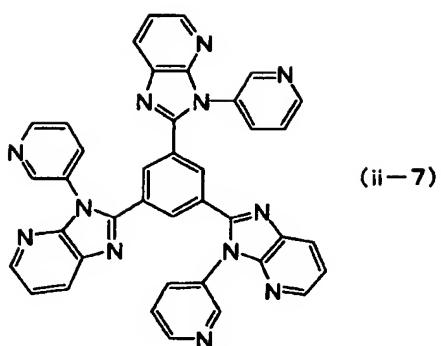
(ii-5)



(ii-6)

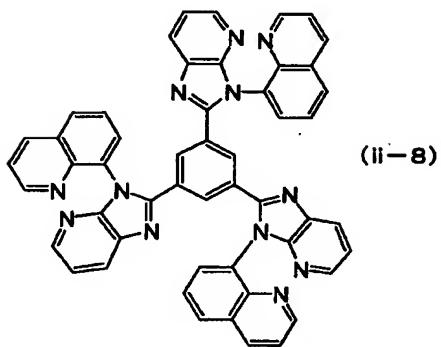
【化15】

17

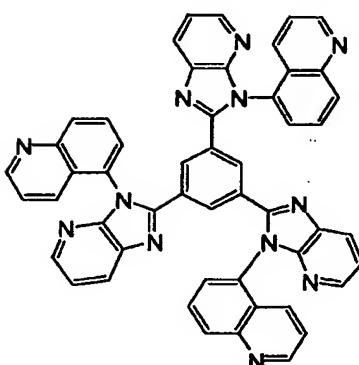


(ii-7)

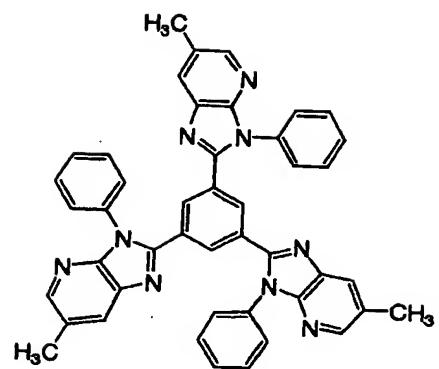
18



(ii-8)



(ii-9)



(ii-10)

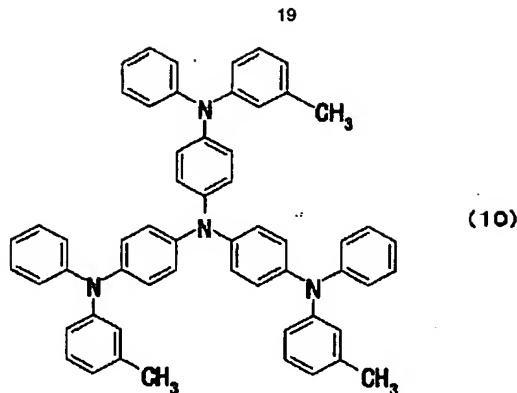
以上一般式(2)、具体例として上記(ii-1)～(ii-10)等の有機化合物は、特公昭44-23025号公報、特公昭48-8842号公報、特開昭53-6331号公報、特開平10-92578号公報、米国特許3,449,255号、同5,766,779号、J. Am. Chem. Soc., 94, 2414 (1972)、Helv. Chim. Acta, 63, 413 (1980)、Liebigs Ann. Chem., 1423 (1982)などに記載の方法を参考にして合成できる。

【0041】図4は、図2と同様な有機化合物層20に、さらに正孔注入層26を設けた有機EL素子の構成を示している。正孔注入層26は、有機EL素子の第1及び第2電極のうち、プラスの電圧が印加される電極

(陽極)12と、上述の一般式(1)の有機化合物を含む正孔輸送性発光層22との間に形成されている。正孔注入層26としては、例えば、下記化学式(10)【化16】

40

【化16】



に示すスターバーストアミン (m-MTDATA) などの有機化合物を用いることができる。このような有機化合物を用いて正孔注入層 26 を形成することで第 1 電極 (陽極) 12 と、正孔輸送性の発光層 22 との密着性を向上させることができ、素子構成の一層の安定化を図ることが可能となる。また、上記式 (10) などを用いた正孔注入層 26 は、陽極との障壁が小さいため、より効率的に、第 1 電極 12 から正孔注入層 26 を介して正孔輸送性発光層 22 に正孔を注入することが可能となる。なお、図 3 に示すように、正孔輸送性発光層 22 は、単独層とドープ層の積層構造であってもよい。

#### 【0042】

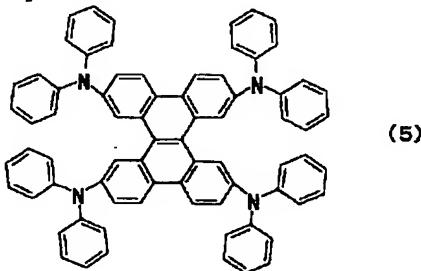
【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

#### 【0043】【実施例 1：単層の正孔輸送性発光層を備える有機EL素子：図 2】

(実施例 1-1) 実施例 1-1 では、上記図 2 に示す構成の有機EL素子を作製した。本実施例に係る有機EL素子は、ガラス基板 10 上に、陽極 12 と、正孔輸送性の発光層 22 と、電子輸送層 24 と、陰極 18 とが、ガラス基板 10 側から順に形成されて構成されており、陽極 12 と陰極 18 には、それぞれリード線 30 が接続されて陽極 12 と陰極 18 との間に電圧を印加できるようになっている。

【0044】陽極 12 は ITO 膜であり、ガラス基板 10 に被着されている。正孔輸送性の発光層 22 は、化学式 (5)

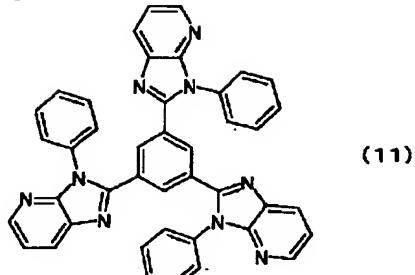
#### 【化17】



で示される有機化合物を真空蒸着法にて、陽極 12 上に 60 nm の厚さで形成した。電子輸送層 24 は、化学式 (11)



#### 【化18】



で示される有機化合物 (上記化学式 (ii-1) と同一) を真空蒸着法にて、60 nm の厚さで形成した。

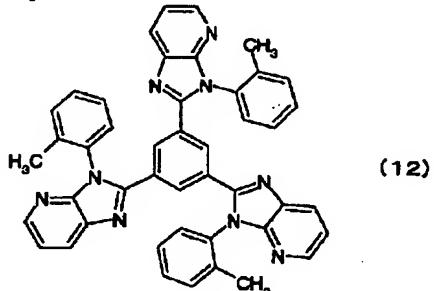
【0045】陰極 18 は、電子輸送層 24 側から順に、LiF を 0.5 nm、Al を 160 nm 形成した積層体により構成した。なお、この実施例 1 に係る有機EL素子の有機化合物層および陰極の各層を真空蒸着するときの真空度は  $8 \times 10^{-5}$  Pa であった。

【0046】得られた有機EL素子の陽極 12 (ITO) 側にプラス、陰極 18 (Al) 側にマイナスの電圧を印加したところ、図 5 に示すような輝度-電圧特性が得られた。なお、図 5 において、縦軸は輝度 ( $cd/m^2$ )、横軸は印加電圧 (V) である。図 5 に示されるように、得られた素子は、非常に低い電圧から安定な発光が確認された。また、わずか 4 V の印加電圧で 500  $cd/m^2$  という非常に高い輝度が達成され、さらに、発光層 22 に用いた化学式 (5) の有機化合物に起因する青緑色発光 (発光ピーク波長: 490 nm) が得られた。

【0047】また、駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたところ、本実施例 1-1 の素子では 300  $cd/m^2$  の連続駆動で 1000 時間程度の半減寿命が達成できることがわかった。

【0048】(実施例 1-2) 実施例 1-2 では、実施例 1 と同様、図 2 に示す素子構成で、電子輸送層 24 を形成する材料として、化学式 (12)

#### 【化19】



で示される有機化合物 (上記化学式 (ii-2) と同一) を用い、他は実施例 1 と同様の材料を用い、同様の手順により有機EL素子を作製した。

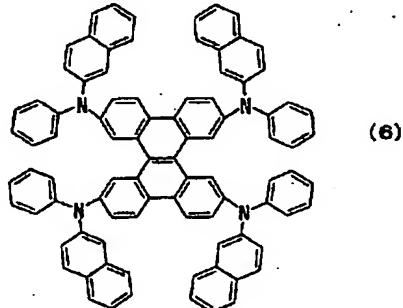
【0049】この有機EL素子の陽極 12 側にプラス、

陰極18側にマイナスの電圧を印加したところ、図6に示すような輝度-電圧特性が得られた。なお、図6において、縦軸は輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は印加電圧(V)である。図6に示されるように、実施例1-2に係る有機EL素子は、非常に低い電圧から安定な発光が確認された。また、わずか4Vの印加電圧で $513\text{cd}/\text{m}^2$ という非常に高い輝度が達成され、実施例1-1と同様、化学式(5)の有機化合物に起因する青緑色発光(発光ピーク波長:490nm)が得られた。

【0050】また、駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたところ、本実施例1-2の素子は $300\text{cd}/\text{m}^2$ の連続駆動で1200時間程度の半減寿命が達成できることがわかった。

【0051】(実施例1-3)実施例1-3では、上記実施例1-1と同様の構成で、正孔輸送性発光層22の材料として、化学式(6)

## 【化20】



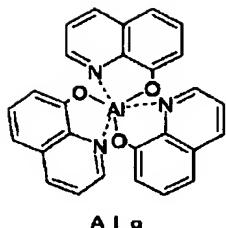
に示される有機化合物を用い、電子輸送層24には、上記実施例1-2と同じ化学式(12)に示される有機化合物を用い、他は実施例1-1と同様の手順で有機EL素子を作製した。

【0052】この有機EL素子の陽極12側にプラス、陰極18側にマイナスの電圧を印加したところ、図7に示すような輝度-電圧特性が得られた。なお、図7において縦軸は輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は印加電圧(V)である。図7に示されるように、実施例1-3に係る有機EL素子においても、非常に低い電圧から安定な発光が確認された。また、わずか4Vの印加電圧で $445\text{cd}/\text{m}^2$ という非常に高い輝度で発光し、また、化学式(6)の有機化合物に起因する青緑色発光(発光ピーク波長:500nm)が得られた。

【0053】また、駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたところ、本実施例1-3の素子は $300\text{cd}/\text{m}^2$ の連続駆動で1800時間程度の半減寿命が達成できることがわかった。

【0054】(比較例1-1)比較例1として、図2に示す構成において、実施例1-1と同様に正孔輸送性発光層22の材料として上記化学式(5)に示す有機化合物を用い、電子輸送層24の電子輸送材料として、化学式(13)

## 【化21】

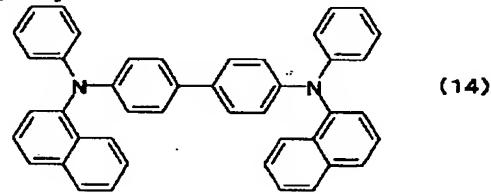


に示されるような広く用いられているトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)を用い、このAlq電子輸送層24を60nm形成した。他の構成については実施例1-1と同様である。

【0055】得られた比較例1-1の有機EL素子の陽極12にプラス、陰極18にマイナスの電圧を印加したところ、図8に示すような輝度-電圧特性となった。なお、図8において縦軸は輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は印加電圧(V)である。この比較例1-1に係る素子は、4Vの印加電圧において、発光色は実施例1-1、1-2と同様、青緑色発光(発光ピーク波長:490nm)であったが、 $300\text{cd}/\text{m}^2$ の連続駆動で $50\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度しか得られなかった。また、この比較例1-1に係る有機EL素子では、 $300\text{cd}/\text{m}^2$ の連続駆動で1500時間の半減寿命であった。

【0056】(比較例1-2)比較例1-2では、陽極12となるITO上に、正孔輸送材料として化学式(14)

## 【化22】



に示されるジアミン誘導体(NPD)を用いて60nmの厚さの正孔輸送層を形成した。次に、発光材料としてAlq(化学式(13))を用い20nmの厚さの発光層、電子輸送材料として実施例1-1と同じ化学式(11)に示す有機化合物を用いて40nmの厚さの電子輸送層をこの順に形成し、他は実施例1-1と同様の構成で有機EL素子を作製した。

【0057】この比較例1-2に係る有機EL素子の陽極にプラス、陰極にマイナスの電圧を印加したところ、輝度-電圧特性は図9のようになった。なお、図9において縦軸は輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は印加電圧(V)である。4Vの印加電圧の下で、発光色はAlqに起因した緑色発光(発光ピーク波長:520nm)が得られたが、 $60\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度しか得られなかった。また、この比較例1-2に係る有機EL素子では、 $300\text{cd}/\text{m}^2$ の連続駆動で1350時間の半減寿命を示し

た。

【0058】(実施例1と、比較例1との対比)以下の表3は、上記実施例1-1、実施例1-2、実施例1-3および比較例1-1で作製した有機EL素子特性、表

4は比較例1-2の対応する有機EL素子特性を示している。

【0059】

【表3】

	素子構成		有機EL素子特性		
	正孔輸送性発光層	電子輸送層	発光ピーク 波長 (nm)	輝度 @4V (cd/m <sup>2</sup> )	輝度半減寿命 @300cd/m <sup>2</sup> (hr)
実施例1-1	化学式(5) 60nm	化学式(11) 60nm	490	501	1000
実施例1-2	化学式(5) 60nm	化学式(12) 60nm	490	513	1200
実施例1-3	化学式(6) 60nm	化学式(12) 60nm	500	445	1800
比較例1-1	化学式(5) 60nm	Alq: 化学式(13) 60nm	490	50	1500

【表4】

	素子構成			有機EL素子特性		
	正孔輸送層	発光層	電子輸送層	発光ピーク 波長 (nm)	輝度 @4V (cd/m <sup>2</sup> )	輝度半減寿命 @300cd/m <sup>2</sup> (hr)
比較例1-2	NPD: 化学式(14) 60nm	Alq: 化学式(13) 20nm	化学式(11) 40nm	520	60	1350

表3及び表4に示すとおり、化学式(3)を基本構成とする式(5)、式(6)に示す有機化合物を用いた正孔輸送性発光層と、化学式(2)を基本構成とする式(11)、式(12)に示す有機化合物を用いた電子輸送層との両方を備えることにより、比較例1-1及び1-2のように他方のみの素子と比較しても、極めて低電圧で高輝度な発光が得られることがわかる。

【0060】このように低電圧で高輝度な発光が発現する理由は、まず、正孔輸送性発光層のLUMO準位と電子輸送層のLUMO準位との差が、比較例1-1、1-2と比べて、極めて小さく、その結果、電子輸送層から発光層への電子注入が容易になっていることに起因すると考えられる。また、本実施例1の素子では、正孔輸送性発光層のHOMO準位と電子輸送層のHOMO準位の差が、比較例1-1及び1-2の素子より大きいと考えられ、このことにより正孔の電子輸送層への注入が妨げられ、正孔輸送性発光層内の電子と正孔の再結合がより効率良く生じていることも高効率化の要因と考えられる。

【0061】【実施例2: 正孔輸送性発光層がドープ層を有する有機EL素子: 図3】実施例2に係る有機EL素子は、実施例1と同様、陽極12と陰極18との間の有機化合物層が陽極側から正孔輸送性発光層22、電子輸送層24との積層構造である点で上記実施例1の各素子と同じである。しかし、実施例2では、図3に示すように発光層22が、単独層、及び電子輸送層24との接触側に色素のドープされたドープ層を有する積層構造から構成され、またドープ層において、一般式(1)の有機化合物をホスト材料とし、ドープ材料として他の発光性材料(色素)がドープされている。

【0062】(実施例2-1)実施例2-1において、陽極12は、ガラス基板10上に形成されたITO膜で

20 あり、陽極12の上には、正孔輸送性の発光層22が形成されている。この発光層22の形成においては、まず、上述の化学式(5)で示される有機化合物を真空蒸着法にて40nmの厚さに単独層を形成する。次に、上記化学式(5)の化合物に対し、上述の化学式(8)に示すメチル化キナクリドン(Qd)が1%含まれるように、20nmの厚さにドープ層を形成した。つまり、ホスト材料を含む層が60nmでそのうちドープ材料を含むドープ層が20nmである。

【0063】また、ドープ層上には、電子輸送材料として上述の化学式(12)で示される有機化合物を用い、これを真空蒸着法にて60nmの厚さ堆積し電子輸送層24を形成した。

【0064】陰極18には、電子輸送層24側からLiFを0.5nm、Alを160nmの厚さ積層して得た積層体を用いた。なお、この有機EL素子の有機層および陰極の各層を真空蒸着するときの真空度は8×10<sup>-5</sup>Paであった。

【0065】得られた実施例2-1に係る有機EL素子の陽極12にプラス、陰極18にマイナスの電圧を印加したところ、図10に示すような輝度-電圧特性となつた。なお、図10において縦軸は輝度(cd/m<sup>2</sup>)、横軸は印加電圧(V)である。図10に示されるように、実施例2-1に係る素子は非常に低い電圧から安定な発光が確認された。また、わずか4Vの印加電圧で上述の実施例1の素子よりも高い622cd/m<sup>2</sup>という高輝度が達成された。また、ドーピング材料として用いた上記化学式(8)のメチル化キナクリドンに起因した発光(発光ピーク波長: 530nm)が得られた。

【0066】さらに、実施例2-1の有機EL素子について、その駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたと

ころ、本実施例2-1の素子は300cd/m<sup>2</sup>の連続駆動で5000時間程度と、実施例1の各素子と比較しても非常に長い半減寿命が達成できることがわかった。

【0067】(実施例2-2)実施例2-2では、図3の構成で、ドープ層にドープする材料として実施例2-1のQdに代え、上述の化学式(9)に示されるDCM1を用いた。他の構成及び手順は、上記実施例2-1と同様とした。

【0068】得られた実施例2-2に係る有機EL素子の陽極12にプラス、陰極18にマイナスの電圧を印加したところ、図11に示すような輝度-電圧特性となつた。なお、図11において縦軸は輝度(cd/m<sup>2</sup>)、横軸は印加電圧(V)である。図11に示されるように、実施例2-2に係る素子においても、非常に低い電圧から安定な発光が確認され、さらに、わずか4Vの印加電圧で、572cd/m<sup>2</sup>という非常に高い輝度での発光が達成された。また、ドープ材料として用いた化学式(9)のDCM1に起因したオレンジ色発光(発光ピーク波長:575nm)が得られた。

【0069】また、駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたところ、本実施例2-2の素子は、300cd/m<sup>2</sup>の連続駆動で4600時間程度と、上記実施例2-1と同様、実施例1の各素子と比較しても非常に長い半

減寿命が達成できることがわかった。

【0070】(比較例2)比較例2として、実施例2と同様の構成で、その電子輸送材料として化学式(13)に示されるAlqを用い、60nmの厚さに形成した層を用いた素子を作製した。

【0071】この有機EL素子の陽極12にプラス、陰極18にマイナスの電圧を印加したところ、図12に示すような輝度-電圧特性となつた。なお、図12において縦軸は輝度(cd/m<sup>2</sup>)、横軸は印加電圧(V)である。図12に示されるように、得られた素子は4Vの電圧印加で、231cd/m<sup>2</sup>という輝度で、化学式(8)に示すメチル化キナクリドン(Qd)からの発光(発光ピーク波長:530nm)が得られた。

【0072】また、駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたところ、本比較例2の素子は300cd/m<sup>2</sup>の連続駆動で5400時間程度の半減寿命が達成されていた。

【0073】(実施例2と比較例2との対比)表5は、上記実施例2(2-1、2-2)及び比較例2に係る有機EL素子の特性を示している。

【0074】

【表5】

	素子構成		有機EL素子特性		
	正孔輸送層	電子輸送層	発光ピーク 波長(nm)	輝度 @4V(cd/m <sup>2</sup> )	輝度半減寿命 @300cd/m <sup>2</sup> (hr)
実施例4	ホスト:化学式(5) 60nm ドープ:化学式(8) 1% 20nm	化学式(12) 60nm	530	622	5000
実施例5	ホスト:化学式(5) 60nm ドープ:化学式(9) 1% 20nm	化学式(12) 60nm	575	572	4600
比較例2	ホスト:化学式(5) 60nm ドープ:化学式(8) 1% 20nm	Alq:化学式(13) 60nm	530	231	5400

表5より、一般式(3)で表される化学式(5)の有機化合物をホスト材料として用い、このホスト材料に色素をドープすることにより、正孔輸送性発光層を有する有機EL素子においても発光色を調整することが可能なことがわかる。また、色素をドープした素子構造においても、一般式(2)に示される有機化合物を電子輸送材料として用いて有機EL素子を構成することにより、比較例2のように電子輸送材料にAlqを用いた素子と比較して、低電圧かつ高輝度な発光が得られることがわかつ

る。

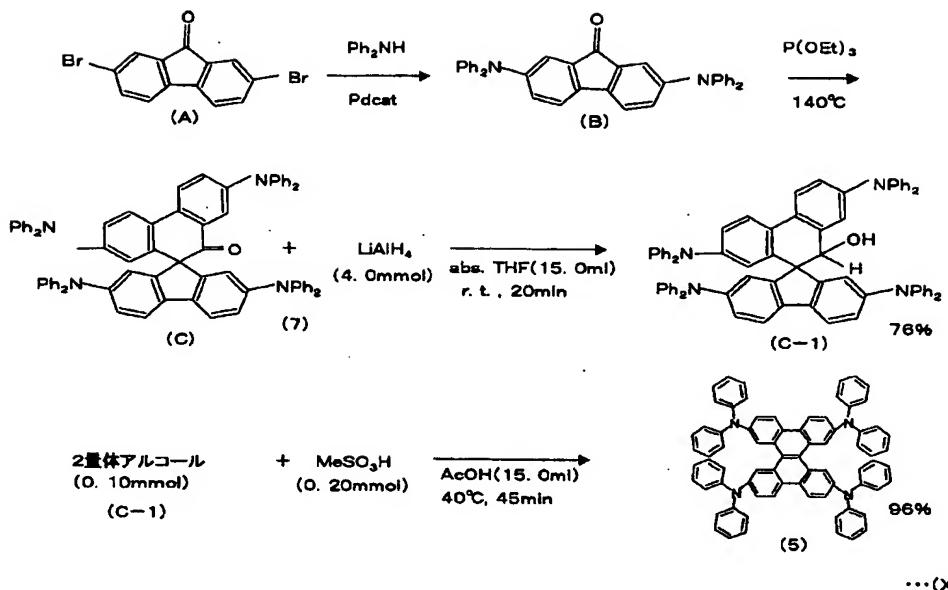
【0075】[実施例3]実施例3として、上述の化学式(7)、(5)及び(6)の有機化合物の合成例を示す。

【0076】化学式(7)及び(5)の化合物の合成方法について、次の化学反応式(X)に従って説明する。

【0077】

【化23】

27



式(7)で示すテトラアミノ基を持つスピロケトンは、この反応式(X)の上段に示すような方法により作成することができる。

【0078】(化合物Aから化合物B) 予めキシレン中で酢酸パラジウムと、このトリー-*t*-ブチルホスフィン(1:4モル比)を混ぜて触媒液を調整しておく。化合物Aに示す2, 7-ジプロモ-9-フルオレノン(4.06g:12mmol)と、2当量の2級アミンの1-ナフチルフェニルアミンと、2.4当量のナトリウム*t*-ブチトキシドのキシレン混合物を窒素雰囲気下で上記触媒液の1モル%相当分を加えて120℃で3時間保持した。ベンゼン抽出後、常法処理をして、生成物をカラムクロマトで精製すると、化合物Bに示される2, 7-ビス(ジフェニルアミノ)-9-フルオレノンを得た。得られたこの化合物Bの融点は、217℃～218℃であった。

【0079】(化合物Bから化学式(7)の化合物C)  
 化合物Bに示される2, 7-ビス(ジフェニルアミノ)-9-フルオレノンを3. 60 g (7 mmol) と、1.5 g の亜リン酸トリエチル [P(OEt)<sub>3</sub>] を混ぜ、窒素雰囲気下で140°C、24時間加熱すると、原料はほぼなくなった。反応混合物を減圧下で濃縮し、ベンゼン又はクロロホルムで分液と乾燥等を行い、得られた粗生成物をカラムクロマトにて精製すると、化学式(7)に示す化合物Cが3. 8 g (75%収率) 得られた。また、得られたこの化学式(7)に示す化合物の融点は、

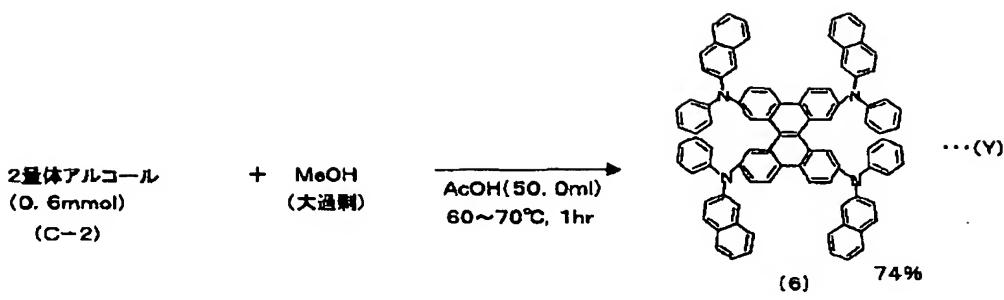
300°C以上であった。ガラス転移温度は約140°Cに観察された。

【0080】(化学式(7)の化合物Cから化学式(5)の化合物)化学式(7)に示されるスピロケトン(C)0.30mmolを、過剰(4.0mmol)の水素化アルミニウムリチウム(LiAlH<sub>4</sub>)にて、無水テトラヒドロフラン(THF)中で、室温、20分の攪拌を行い、反応式(X)中(C-1)で示す対応の2量体アルコールを生成した。収率は76%だった。次に、この(C-1)で示す化合物の粗生成物を酢酸(ACOH)中で少量のメタンスルホン酸(MeSO<sub>3</sub>H)と共に、40℃で45分加熱した。これにより目的とする化学式(5)に示す化合物を96%の収率で得ることができた。なお、化学式(5)の化合物の精製は、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにて行い、淡黄色の結晶を得た(精製後の収率70%)。ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、152℃であり、融点は、313℃～314℃だったが、186℃～187℃で一度融け、その後結晶化する性質を示した。なお、結晶化すると多量のCHCl<sub>3</sub>かPhHでないと溶けず、アセトンには不溶だった。

【0081】(化学式(6)の化合物) 化学式(6)で示される化合物の合成方法は、次の化学反応式(Y)に従って説明する。

[0082]

【化 24】



化学式 (6) の化合物は、上述の反応式 (X) 中、(C) で示すスピロケトンのジフェニルアミノ基の一つのフェニル基をナフチル基で置換した化合物を用い、これを反応式 (X) の中段と同様な方法で反応させ 2 量体アルコール (C-1) に相当する化合物 (反応式 (Y)) の (C-2) を得る。

【0083】次に、この反応式 (Y) 中、(C-2) で示される 2 量体アルコール 0.6 mmol を酢酸 (AcOH) 中で少量の大過剰のメタノール (MeOH) と共に、60°C~70°C で 1 時間加熱する。これにより目的とする化学式 (6) に示すような化合物を 74% の収率で得ることができた。得られた化合物は、黄色結晶で、ガラス転移温度  $T_g$  は 154°C であり、また融点は、199°C~204°C だった。上記化学式 (5) と異なり、化学式 (6) の化合物は、上記 199°C~204°C で融けた後の結晶化はなかった。

#### 【0084】

【発明の効果】以上説明したように、この発明においては、一般式 (1) に表される正孔輸送性の発光材料と、一般式 (2) に表される電子輸送材料とを利用することにより、従来の正孔輸送性の発光層を備えた素子に比べて低電圧で高輝度な発光が可能な有機 EL 素子を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 有機 EL 素子の構成例を示す図である。

【図 2】 本発明の有機 EL 素子の構成を示す図である

る。

【図 3】 本発明の有機 EL 素子の図 2 とは別の構成を示す図である。

【図 4】 本発明の有機 EL 素子の図 2 及び 3 とは別の構成を示す図である。

【図 5】 実施例 1-1 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

【図 6】 実施例 1-2 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

【図 7】 実施例 1-3 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

【図 8】 比較例 1-1 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

【図 9】 比較例 1-2 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

【図 10】 実施例 2-1 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

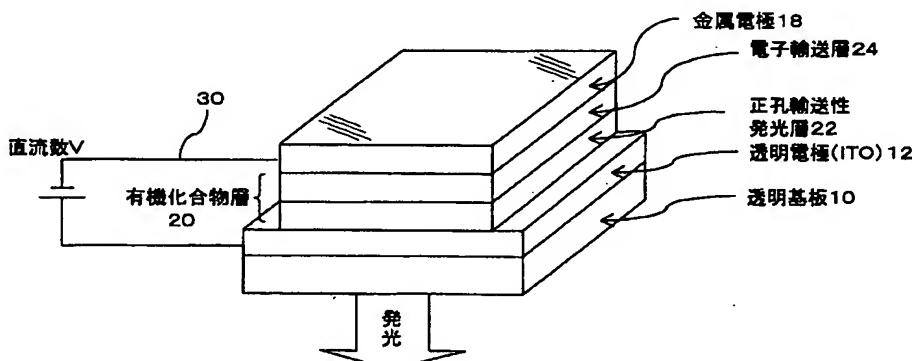
【図 11】 実施例 2-2 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

【図 12】 比較例 2 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示す図である。

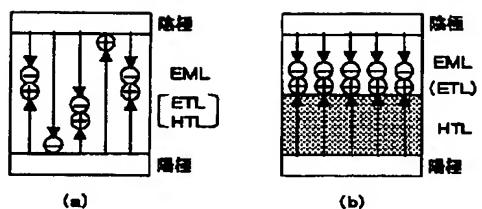
#### 【符号の説明】

10 ガラス基板、12 第 1 電極 (透明電極、陽極)、18 第 2 電極 (金属電極、陰極)、20 有機化合物層、22 正孔輸送性発光層、24 電子輸送層。

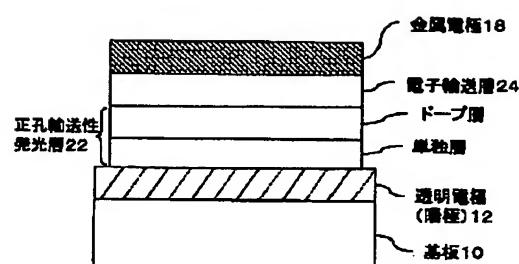
【図 2】



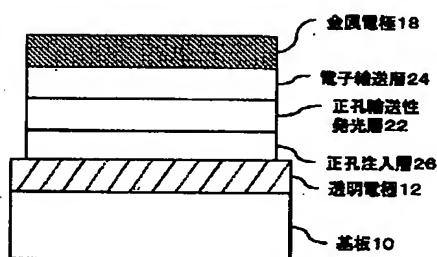
【図1】



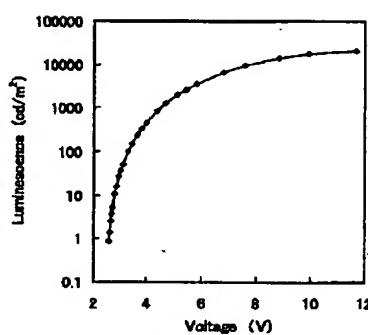
【図3】



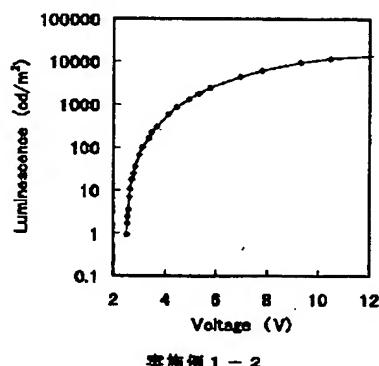
【図4】



【図5】

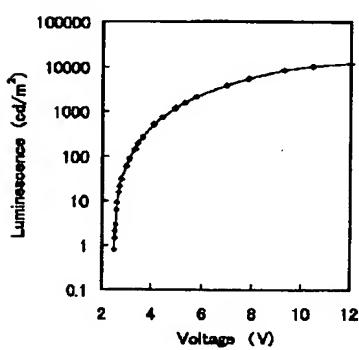


【図6】



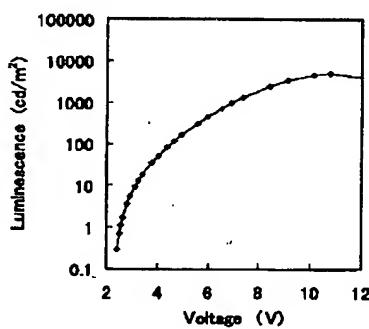
実施例1-2

【図7】



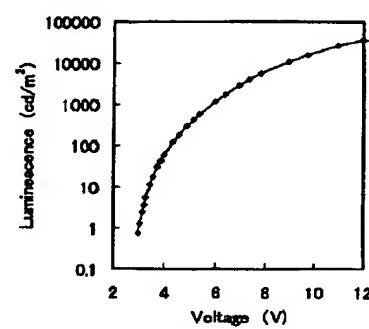
実施例1-3

【図8】



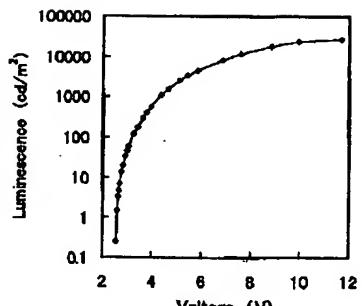
比較例1-1

【図9】



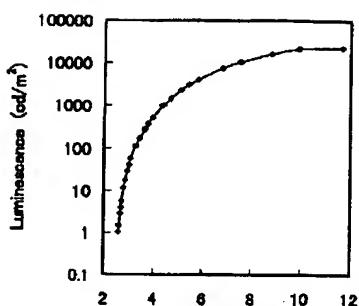
比較例1-2

【図10】



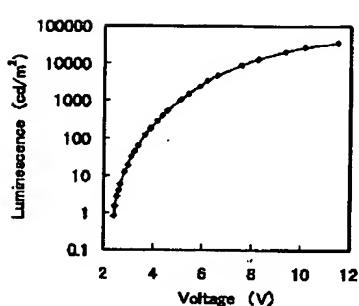
実施例2-1

【図11】



実施例2-2

【図12】



比較例2

フロントページの続き

(51) Int.C1.7 識別記号  
H05B 33/22

F I テーマコード\* (参考)  
H05B 33/22 D  
C07C 211/61 B  
C07D 471/04 112  
519/00 311

// C07C 211/61  
C07D 471/04 112  
519/00 311

(72) 発明者 時任 静士  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72) 発明者 野田 浩司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72) 発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡田 久  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(72) 発明者 木村 真  
愛知県名古屋市港区八百島2-401  
(72) 発明者 沢木 泰彦  
愛知県日進市岩崎町石兼56-404  
F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA01 CA02  
CB01 DA01 DB03 EB00  
4C065 AA04 BB09 CC09 DD02 EE02  
HH01 JJ04 LL04 PP01  
4C072 MM02 UU05  
4H006 AB92 BJ50 BR70 BU48